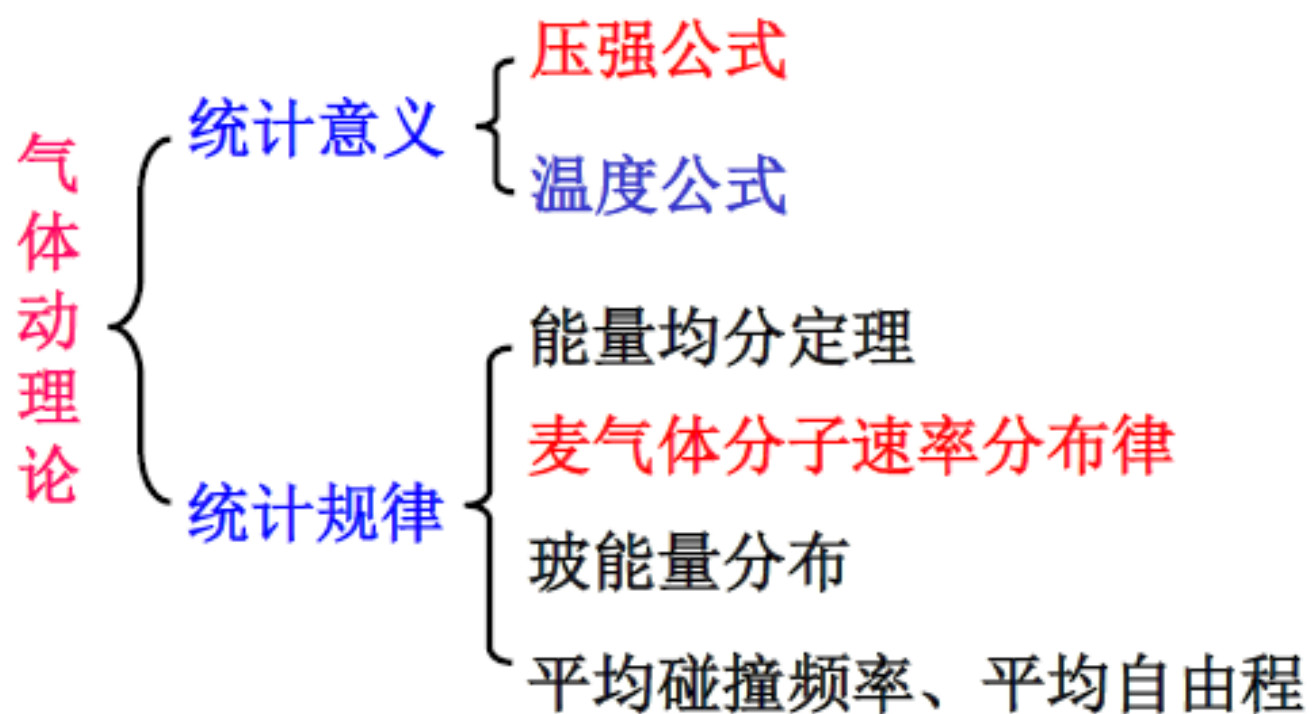
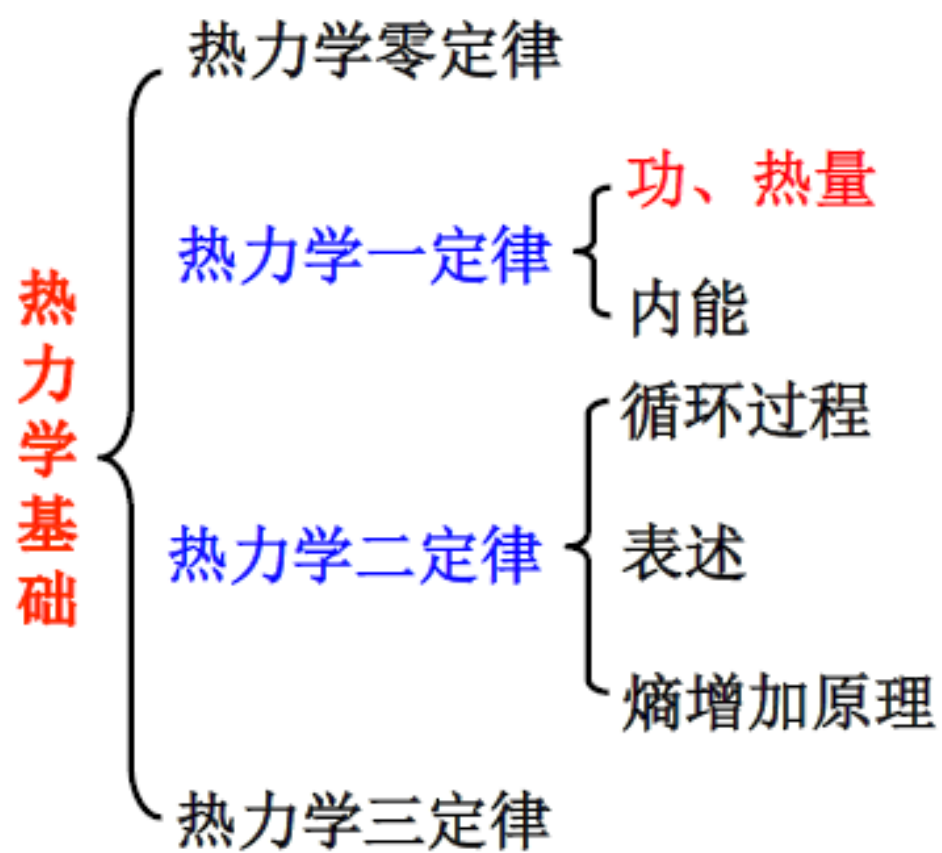


# 热学复习





系统：理想气体

状态：平衡态

过程

非/准静态过程

非/可逆过程

## 宏观量、微观量

强度量：压强、温度

广延量：体积、内能、熵

状态参量：压强、体积

状态函数：温度、内能、熵

The 0<sup>th</sup> 1<sup>st</sup> 2<sup>nd</sup> Law

$$pV = \nu RT$$

$$E = N \frac{i}{2} kT = \nu \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} pV$$

过程量：功和热

# 气体动理论

1、理解理想气体的压强公式和温度公式，并能从宏观和统计意义上理解压强、温度和内能等概念。

2\*、掌握分子平均碰撞次数和平均自由程。

3、理解气体分子能量均分定理，理解气体分子内能的计算。

4、了解玻尔兹曼分布，掌握麦克斯韦速率分布定律和分布函数，了解分布曲线的物理意义，理解三种统计速率。

$$p = nk_B T$$

$$\overline{\varepsilon_k} = (t + r + 2v) \frac{1}{2} kT = \frac{i}{2} kT$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

\*碰撞频率

$$\bar{Z} = n\sigma\bar{u} = \sqrt{2}n\sigma\bar{v}$$

$$\overline{v_x}$$

$$\overline{v_x} = 0$$

$$\overline{\vec{v}}$$

$$\overline{\vec{v}} = 0$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \overline{v_x^2}$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$

$$\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$$

$$\overline{v^2}$$

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$



# 1理想气体微观模型

三个微观假设

两个统计假设

宏观量、微观量

宏观量的微观解释：  $p, T$

设想每秒  $N$  个氧气分子（质量  $m$ ）以  $v$  的速度沿着与器壁成  $45^\circ$  角的方向撞向面积为  $S$  的器壁（完全弹性碰撞），每个分子与器壁碰撞前后的动量变化大小为——，每秒全部分子对器壁的冲量为——，器壁的压强为——。

$$\sqrt{2}mv, \sqrt{2}Nmv, \sqrt{2}Nmv / S$$

某容器内分子数密度为 $10^{26}\text{m}^{-3}$ ，每个分子的质量为 $3\times 10^{-27}\text{kg}$ ，设其中 $1/6$ 分子以速率 $v=200\text{m/s}$ 垂直地向容器的一壁运动，而其余 $5/6$ 分子或者离开此壁，或者平行此壁方向运动，且分子与容器壁的碰撞为完全弹性的。则

- (1) 每个分子作用于器壁的冲量 $\Delta p=$  \_\_\_\_\_；  
(2) 每秒碰在器壁单位面积上的分子数，即分子碰壁数 $\Gamma=$  \_\_\_\_\_；  
(3) 作用在器壁上的压强 $p=$  \_\_\_\_\_。

$$1.2\times 10^{-24}\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}$$

$$3.33\times 10^{27}\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$$

$$4\times 10^3\text{Pa}$$

## 2、能量按自由度均分定理

$$p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \frac{1}{2} m \overline{v^2} = nkT$$
$$\overline{\varepsilon_{k,t}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = 3 \frac{1}{2} kT$$

任一自由度平均能量  $\overline{\varepsilon_i} = \frac{1}{2} kT$

理想气体内能  $E = N \frac{i}{2} kT = \nu \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} pV$

$$C_{p,m} = \frac{i}{2} R + R \quad C_{v,m} = \frac{i}{2} R \quad \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{i+2}{i}$$

1、某刚性双原子理想气体，温度为T，在平衡状态下，下列各式的意义。

(1)  $\frac{3}{2}kT$  — 分子的平均平动动能

(2)  $\frac{2}{2}kT$  — 分子的转动动能

(3)  $\frac{5}{2}kT$  — 分子的平均总动能

(4)  $\frac{5}{2}RT$  — 摩尔气体分子的内能

(5)  $\frac{m}{M} \frac{5}{2}RT$  —  $m$  千克气体的内能

(6)  $\frac{7}{2}R$  — 气体的定压摩尔热容

### 3、M-B分布

在无外力场作用的条件下，处于平衡态的气体分子按速度分布的规律可用\_\_\_\_\_分布率来描述。

如果气体处在外力场中，气体分子在空间的分布规律可用\_\_\_\_\_—分布率来描述。

恒温大气压公式

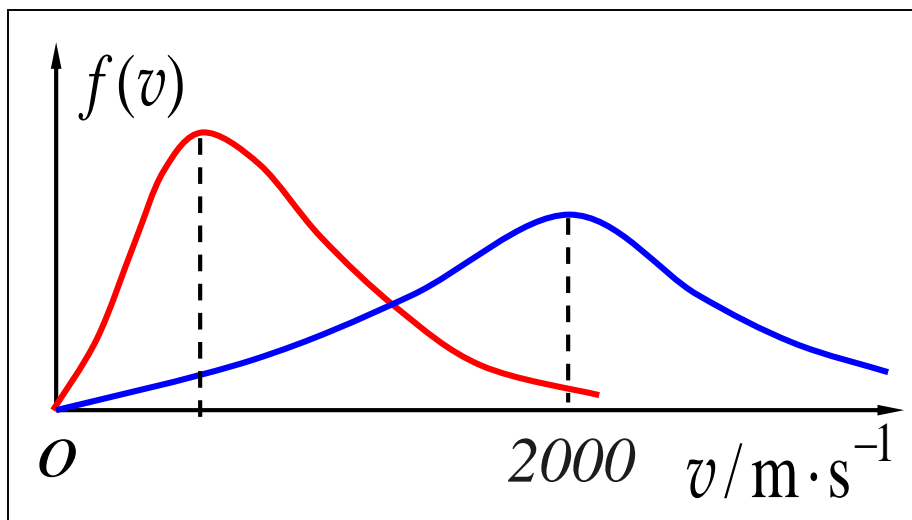
3. 已知  $f(v)$  为麦克斯韦速率分布函数,  $v_p$  为分子的最概然速率, 则  $f(v)dv$  几何表示是\_\_\_\_\_。  
 而  $\int_0^{v_p} f(v)dv$  表示\_\_\_\_\_。速率  $v > v_p$  的分子的平均速率表达式为\_\_\_\_\_。

$f(v)-v$  曲线  $v$  处高  $f(v)$ 、宽  $dv$  窄条的面积

$0 \sim v_p$  内分子数占总分子数的比例

$$\frac{\int_{v_p}^{\infty} f(v)v dv}{\int_{v_p}^{\infty} f(v)dv}$$

**例** 如图示两条  $f(v) \sim v$  曲线分别表示氢气和氧气在同一温度下的麦克斯韦速率分布曲线，从图上数据求出氢气和氧气的最可几速率。



$$\frac{v_p(\text{H}_2)}{v_p(\text{O}_2)} = \sqrt{\frac{m(\text{O}_2)}{m(\text{H}_2)}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\because m(\text{H}_2) < m(\text{O}_2)$$

$$\therefore v_p(\text{H}_2) > v_p(\text{O}_2)$$

$$\therefore v_p(\text{H}_2) = 2000 \text{ m/s}$$

$$\therefore v_p(\text{O}_2) = 500 \text{ m/s}$$

## 麦克斯维分布函数

$$F(\vec{v})d^3\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2/2}{kT}} dv_x dv_y dv_z$$

$$f(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

$$f(v)dv = Ce^{-\frac{mv^2/2}{kT}} 4\pi v^2 dv$$

$$f(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon$$

**Ex12-23 费米电子气的平均速率**  $\bar{v} = \frac{3}{4} v_F$



## 分子碰壁数与碰撞频率

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

假设一个分子不动，其碰撞面积为  $S = 4\pi d^2$ ，则

$$\bar{Z} = \Gamma S = n \sigma \bar{v}$$

考虑到相对运动，修正为

$$\bar{Z} = n \sigma \bar{u} = \sqrt{2} n \sigma \bar{v}$$

# 热力学

- 1、掌握热力学状态（平衡）和热力学过程（准静态、可逆）的基本概念。
- 2、掌握功、热量和内能的概念，理解热力学第一定律。
- 3、掌握理想气体各等值过程中状态参量和过程变量的计算方法，并能熟练计算循环过程（卡诺循环）的效率。
- 4、理解热力学第二定律的两种叙述，理解熵的基本涵义并能计算熵变。

# 1、热力学第一定律

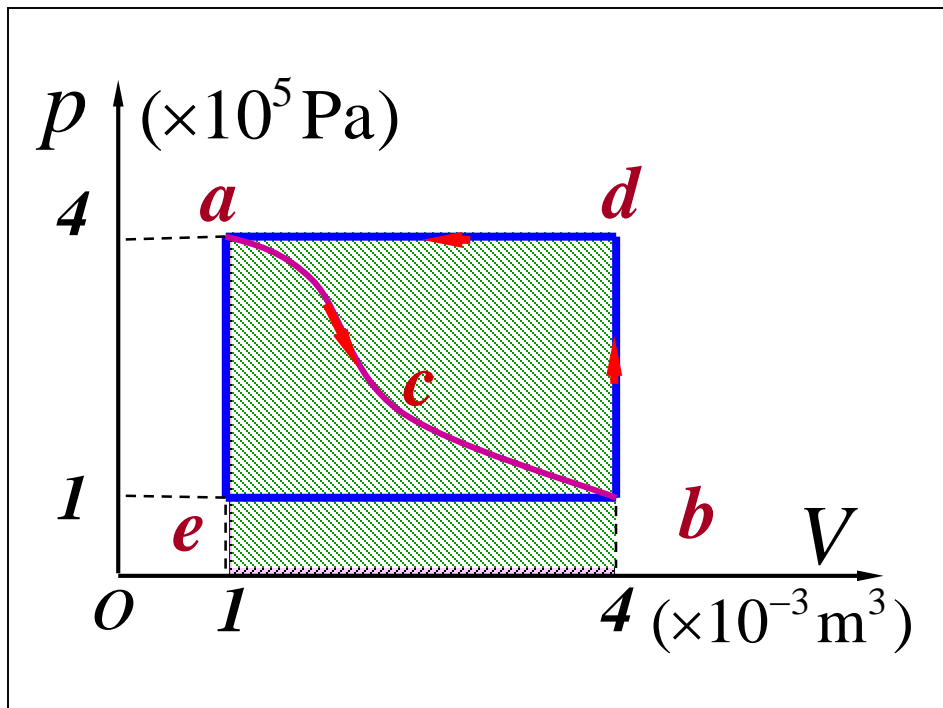
$$\Delta E + W = Q$$

$$\Delta E(T) = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) \quad (\text{状态量}) \quad 13-2$$

$$W = \int P dV \quad (\text{过程量}) \quad 13-9$$

$$Q = \nu C_{m} (T_2 - T_1) (\text{过程量}) \quad 13-1, 16$$

**例：**一定量的理想气体经历 acb 过程时吸热 200 J，  
则经历 acbda 过程时，吸热多少？



**解**  $Q_{acb} = 200\text{J}$

$$W_{acb} = Q_{acb} - \Delta E_{ba}$$

$$\because P_a V_a = P_b V_b \quad \therefore T_a = T_b$$

$$W_{acb} = Q_{acb} = 200\text{J}$$

$$Q_{acbda} = W_{acbda} = W_{acb} + W_{da}$$

$$W_{da} = -1200\text{J}$$

$$Q_{acbda} = -1000\text{J}$$

## 2、热力学第二定律的两种表述

克劳修斯 “热量不能自动的从低温物体传向高温物体” 功变热

开尔文 “其唯一效果是热全部转变为功的过程是不可能的” 热传导

可逆过程和不可逆过程

## 熵的计算与熵增加原理

$$S_2 - S_1 = \int \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$$

在孤立系统中  $\Delta S \geq 0$

- 1、由熵增原理证明热传递不可逆。
- 2\*、由熵增原理求最大功。

**例5 理想气体的熵变.** 设有一理想气体, 其状态参量由  $p_1, V_1, T_1$  变化到  $p_2, V_2, T_2$ , 在此过程中气体的熵改变了

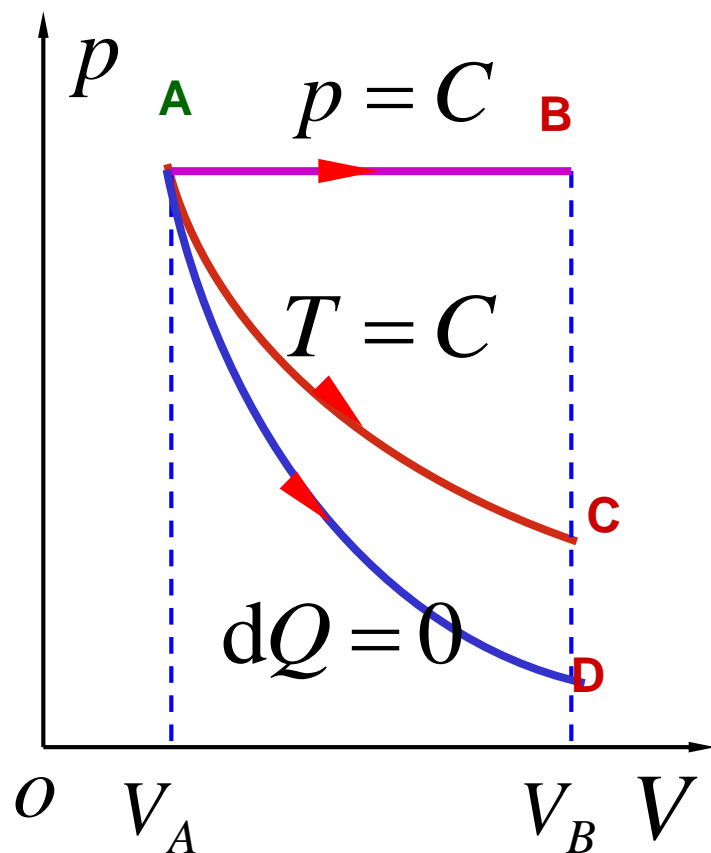
$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

由热力学第一定律, 上式可以写成

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \frac{dE + pdV}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R dV}{V} \\ &= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

**例** 一定量的理想气体从体积  $V_A$  膨胀到体积  $V_B$  分别经过如下的过程，其中吸热最多的过程是什么过程？熵变最大的过程是什么过程？

(A-B等压过程；A-C 等温过程；A-D 绝热过程)



**解**  $\because W_{AB} > W_{AC} > W_{AD}$

$$\Delta E_{AB} > \Delta E_{AC} = 0 > \Delta E_{AD}$$

$$\therefore Q_{AB} > Q_{AC} > Q_{AD} = 0$$

$$\Delta S_{AB} = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_B}{T_A} = \nu C_{p,m} \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S_{AC} = \nu R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S_{AD} = 0$$



## 热力学第二定律的统计意义。

(1) 微观状态(数): (宏观)系统每一种可能的分布。

(2) 热力学概率, 系统(宏观)状态所包含的微观状态数。

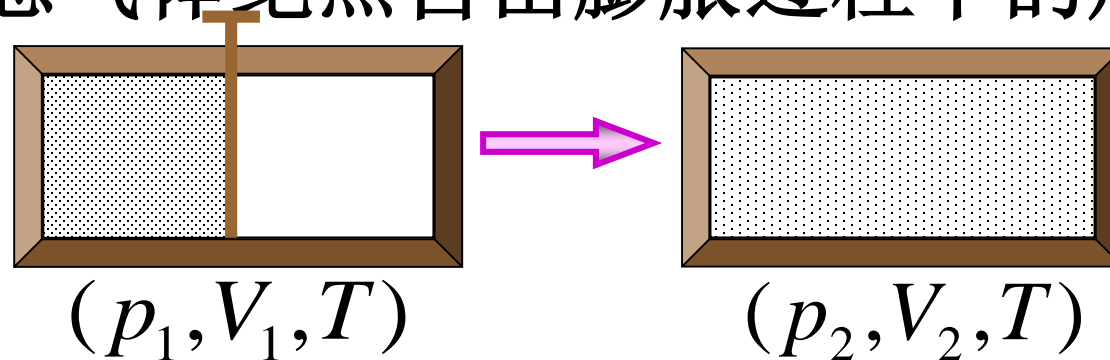
(3) 玻耳兹曼关系:  $S = k \ln W$  (S—熵)

(4) 熵增加原理(热力学第二定律数学表示)

$$\Delta S = s_2 - s_1 \geq 0$$

理想气体向真空做绝热自由膨胀，  
则温度——，压强——，  
熵——。（填不变、增加、  
减少）

**例4:** 理想气体绝热自由膨胀过程中的熵变.

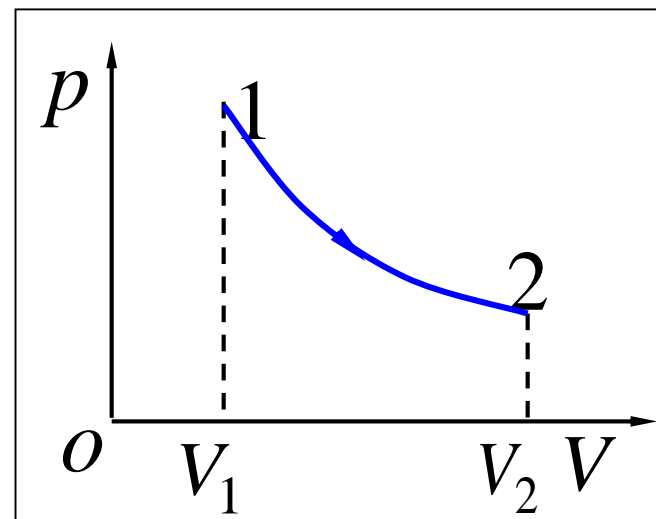


$$\because Q = 0, W = 0, \therefore \Delta E = 0, \Delta T = 0$$

在态1和态2之间假设  
一可逆等温膨胀过程

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} \\ &= \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \end{aligned}$$

不可逆



熵

$$S = k \ln W$$

理想气体绝热自由膨胀  $W \propto V^N$

$$\Delta S = k \ln \frac{W_f}{W_i} = k \ln \frac{V_f^N}{V_i^N}$$

$$\Delta S = Nk \ln \frac{V_f}{V_i} = \nu R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

一容器中盛有  $1\text{mol}$  单原子分子理想气体，初态压强为  $p_0$ ，温度为  $T_0$ 。今使气体迅速吸热后重新达到平衡，压强增加为  $\frac{4}{3}p_0$ ，则该过程\_\_\_\_\_可逆过程（填“是”或“不是”），气体在这一过程中的熵变为  $\Delta S =$ \_\_\_\_\_。

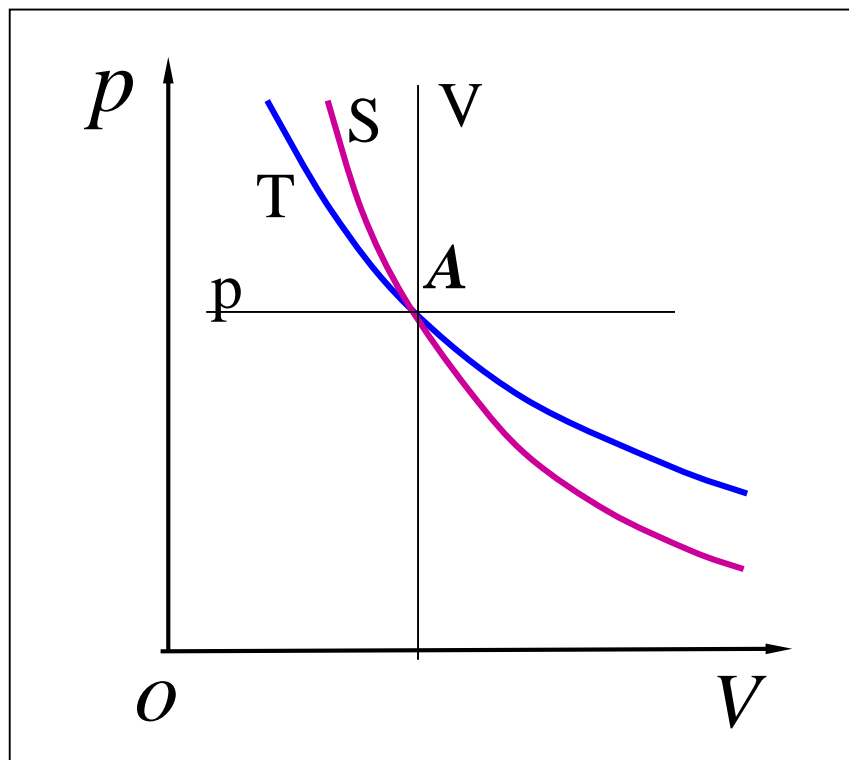
不是 1 分

$$\frac{3}{2}R\ln\frac{4}{3}=3.6\text{J/K} \quad 3 \text{ 分}$$

### 3、热力学过程：多方过程

$$pV^n = \text{Const.}$$

多方指数 $n$



等容V  $n=\infty$

绝热S  $n=\gamma$

等温T  $n=1$

等压p  $n=0$

## 等值过程中 $\Delta E, W, Q$ 和 $\Delta S$ 的计算

过程	$\Delta E$	$W$	$Q$	$\Delta S$
等体	$\nu C_{V,m} \Delta T$	0	$\nu C_{V,m} \Delta T$	$\nu C_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$
绝热	$\nu C_{V,m} \Delta T$	$-\nu C_{V,m} \Delta T$	0	0
等温	0	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\nu R \ln \frac{V_f}{V_i}$
等压	$\nu C_{V,m} \Delta T$	$p \Delta V$	$\nu C_{p,m} \Delta T$	$\nu C_{p,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$

# 理想气体热容量

单原子气体      (刚性) 双原子 / 线性多原子气体      (刚性) 立体多原子气体

自由度  $i$

$$i = 3$$

$$i = 5$$

$$i = 6$$

$$C_{V,m} = \frac{i}{2} R$$

$$C_{V,m} = \frac{3}{2} R$$

$$C_{V,m} = \frac{5}{2} R$$

$$C_{V,m} = 3R$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

$$C_{p,m} = \frac{5}{2} R$$

$$C_{p,m} = \frac{7}{2} R$$

$$C_{p,m} = 4R$$

$$\gamma = C_p / C_V$$

$$\gamma = \frac{5}{3}$$

$$\gamma = \frac{7}{5}$$

$$\gamma = \frac{4}{3}$$



$$C_{p,m} = \frac{i}{2}R + R \quad C_{v,m} = \frac{i}{2}R \quad \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{i+2}{i}$$

一定量的某种理想气体在等压过程中对外做功**200J**，若此种气体为单原子分子气体，则该过程需吸热**500**J；若为双原子分子气体，则需吸热**700**J。

**500 700**

一定量的氮气经绝热压缩,压强变为原来的2倍,问气体分子平均速率变为原来的几倍?

(A)  $2^{2/5}$  (B)  $2^{1/5}$  (C)  $2^{2/7}$  (D)  $2^{1/7}$  ✓

解:  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \rightarrow \frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$

$$\therefore \frac{P_2^{\gamma-1}}{T_2^{\gamma}} = \frac{P_1^{\gamma-1}}{T_1^{\gamma}} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 2^{\frac{7/5-1}{7/5}} = 2^{2/7}$$

$$\therefore \frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} = 2^{1/7}$$

## 4、循环过程

(1) 正循环  $\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$

(2) 逆循环  $e = \frac{Q_2}{W} = \frac{|Q_2|}{Q_1 - |Q_2|}$

## 卡诺循环

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$e = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

例：1mol气体氦经历图示循环，求其效率。

解：  $T_A = 273K, T_B = 546K$

$$T_C = 819K, T_D = 409K$$

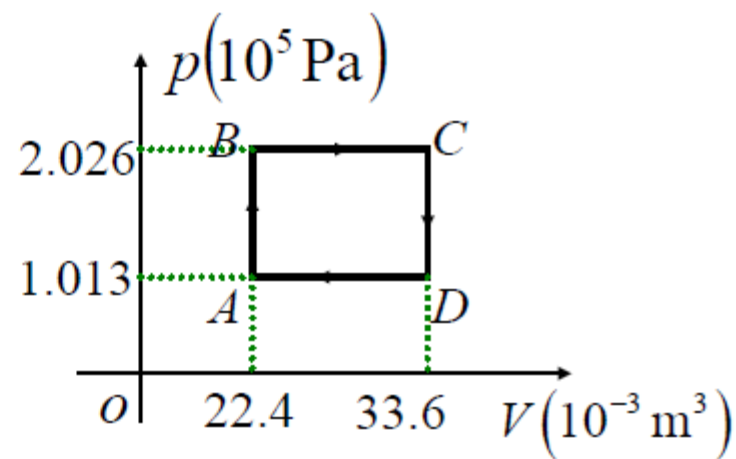
吸热  $Q_1 = Q_{AB} + Q_{BC}$

放热  $Q_2 = |Q_{CD}| + |Q_{DA}|$

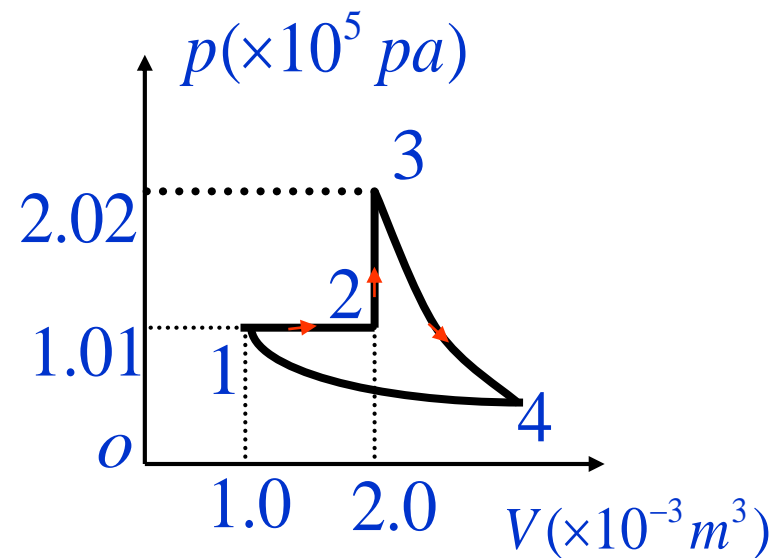
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 12.5\%$$

或  $\eta = \frac{W}{Q_1}$

$$W = (p_2 - p_1)(V_2 - V_1)$$



1、0.1mol氧气经历图示过程，其中3-4为绝热过程且  $T_1 = T_4$ ，计算各过程的  $\Delta E, W$ , Q 和  $\Delta S$ 。



解： 1→2为等压过程

$$W = p_1(V_2 - V_1) = 1.01 \times 10^2 J$$

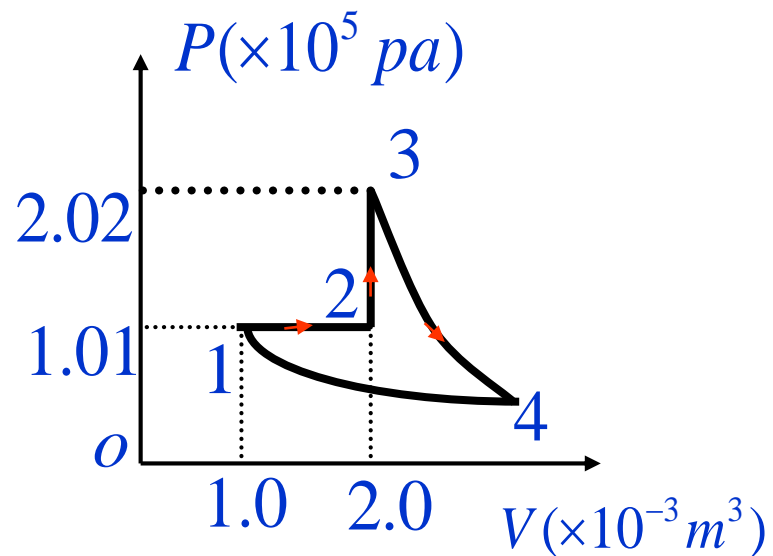
$$Q = \frac{m}{M} C_{P,m} (T_2 - T_1) = C_{P,m} \frac{P_1(V_2 - V_1)}{R}$$

$$Q = 3.56 \times 10^2 J$$

$$\Delta E = Q - W = 2.55 \times 10^2 J$$

或 
$$\Delta E = \frac{m}{M} C_{V,m} (T_2 - T_1) = C_{V,m} \frac{P_1(V_2 - V_1)}{R}$$

所以 
$$Q = \Delta E + W = 3.56 \times 10^2 J$$



2-3等体过程  $W = 0$

$$\Delta E = \nu C_{V_m}(T_3 - T_2) = C_{V_m} \frac{V_2(P_3 - P_2)}{R} = 5.06 \times 10^2 \text{ J}$$

$$Q = \Delta E = 5.06 \times 10^2 \text{ J}$$

### 3-4 绝热过程

$$W = -\Delta E = -\nu C_{V_m}(T_4 - T_3)$$

由物态方程计算  $T_3, T_4$

$$T_4 = T_1 = \frac{P_1 V_1}{0.1R} = 1.22 \times 10^2 \text{ K}$$

$$T_3 = \frac{P_3 V_3}{0.1R} = 4.88 \times 10^2 \text{ K}$$

$$\therefore W = -\Delta E = 7.6 \times 10^2 \text{ J}$$



### 3-4 绝热过程

$$T_4 V_4^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} \quad T_3 = 4T_4$$

$$\frac{V_3}{V_4} = \left(\frac{T_4}{T_3}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 2^{-\frac{2}{\gamma-1}} = 2^{-5} \quad \frac{V_1}{V_4} = 2^{-6}$$

### 4-1 等温过程

$$W = \int_{V_4}^{V_1} p dV = \nu R T_1 \ln \frac{V_1}{V_4}$$

$$= -(6 \ln 2) \nu R T_1$$

$$= -6 \times 0.693 \times 0.1 \times 8.315 \times 1.22 \times 10^2 J$$

$$\therefore Q = W = -4.218 \times 10^2 J$$

$$\Delta S_{12} = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{\nu C_{p,m} dT}{T} = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu \frac{7}{2} R \ln 2$$

$$\Delta S_{23} = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_3}{T_2} = \nu \frac{5}{2} R \ln 2$$

$$\Delta S_{34} = \int \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\Delta S_{41} = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dW}{T} = \int \frac{pdV}{T} = \int \frac{\nu RT dV/V}{T} = \nu R \int \frac{dV}{V}$$

$$= \nu R \ln \frac{V_1}{V_4} = \nu R \ln 2^{-6} = -6 \cdot \nu R \ln 2$$

$$\text{效率} \quad \eta = 1 - \frac{6(\gamma - 1) \ln 2}{\gamma + 2} = 1 - \frac{2.4 \times 0.693}{3.4} = 51.07\%$$

$$Q_H = Q_p + Q_V = \nu C_{p,m} (T_2 - T_1) + \nu C_{V,m} (T_3 - T_2)$$

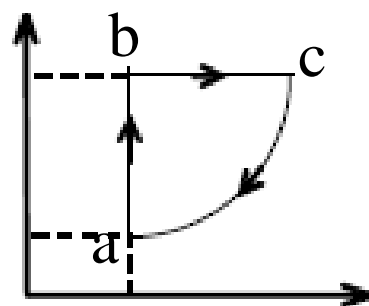
$$Q_L = |Q_T| = \nu RT_1 \ln\left(\frac{V_4}{V_1}\right) = \nu RT_1 \ln\left[\left(\frac{V_3}{V_1}\right) \cdot \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}\right]$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{\nu RT_1 \ln\left[\left(\frac{V_3}{V_1}\right) \cdot \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}\right]}{\nu C_{p,m} (T_2 - T_1) + \nu C_{V,m} (T_3 - T_2)}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{(\gamma - 1) \ln\left[\left(\frac{V_3}{V_1}\right) \cdot \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}\right]}{\gamma(T_2/T_1 - 1) + (T_3/T_1 - T_2/T_1)}$$

9. 0203: 1 mol 单原子分子的理想气体, 经历如图所示的可逆循环, 联结  $ac$  两点的曲线Ⅲ的方程为  $p = p_0 V^2 / V_0^2$ ,  $a$  点的温度为  $T_0$

- (1) 试以  $T_0$ , 普适气体常量  $R$  表示 I、II、III 过程中气体吸收的热量;
- (2) 求此循环的效率。



9. 0203: 解: 设  $a$  状态的状态参量为  $p_0, V_0, T_0$ , 则  $p_b=9p_0, V_b=V_0, T_b=(p_b/p_a)T_a=9T_0$  ---1 分

$$\begin{aligned} \therefore p_c &= \frac{p_0 V_c^2}{V_0^2} ; & \therefore V_c &= \sqrt{\frac{p}{p_0}} V_0 = 3V_0 & \text{-----1 分} \\ \therefore p_c V_c &= RT_c ; & \therefore T_c &= 27T_0 & \text{-----1 分} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(1) 过程 I} \quad Q_V &= C_V(T_b - T_a) = \frac{3}{2} R(9T_0 - T_0) = 12RT_0 & \text{-----1 分} \\ \text{过程 II} \quad Q_P &= C_P(T_c - T_b) = 45 RT_0 & \text{-----1 分} \end{aligned}$$

过

程

III

$$\begin{aligned} Q &= C_V(T_a - T_c) + \int_{V_c}^{V_a} (p_0 V^2) dV / V_0^2 = \frac{3}{2} R(T_0 - 27T_0) + \frac{p_0}{3V_0^2} (V_a^3 - V_c^3) \\ &= -39RT_0 + \frac{p_0(V_0^3 - 27V_0^3)}{3V_0^2} = -47.7RT_0 & \text{-----3 分} \end{aligned}$$

$$\text{(2) } \eta = 1 - \frac{|Q|}{Q_V + Q_P} = 1 - \frac{47.7RT_0}{12RT_0 + 45RT_0} = 16.3\% \quad \text{-----2 分}$$

1. 1mol单原子分子理想气体的循环过程如  $T-V$  图所示，其中c点的温度  $T_c = 600\text{K}$ ，试求：

(1) ab、bc、ca各个过程系统吸收的热量；

(2) 循环过程中系统所作的净功； (3) 循环的效率。

